

УДК 678.74

Структура і властивості

# Вплив бінарних функціональних добавок природновідновлюваного походження на деградабельність поліетилену

*Т.В. Дмитрієва, С.В. Рябов, С.К. Кривовська, В.І. Бортницький*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; s\_riabov@ihvs.nas.gov.ua

*Досліджена ефективність впливу функціональних добавок природновідновлюваного походження на основі крохмалю, модифікованого різними пластифікуючими добавками, в тому числі, з використанням рослинних олій, на прискорення деструкції поліетилену (ПЕ) під дією УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту. Встановлено, що вихідні міцнісні характеристики композицій з такими функціональними добавками за концентрації 5 % мас. не погіршуються. Сумарне зниження міцнісних характеристик композицій ПЕ + модифікований крохмаль після впливу УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту становить 74,9 %, а подовження – 96,7 %. Проведено дослідження процесу термодеструкції зразків композицій ПЕ + модифікований крохмаль методом піролітичної мас-спектрометрії. Показано, що при введенні функціональної добавки на основі крохмалю, модифікованого ріпаковою олією, під дією деструктивних факторів відбуваються структурні перетворення, що фіксуються за спектром іонних фрагментів, їх кількістю та інтенсивністю.*

**Ключові слова:** поліетилен, деградація, модифіковані функціональні добавки, крохмаль, мас-спектрометрія.

## Вступ.

Утилізація відходів полімерів за рахунок створення деградабельних композицій є одним зі шляхів збереження екології.

Світовою практикою доведена ефективність використання таких природновідновлюваних добавок як полісахариди – крохмаль [1], білок – желатин, казеїн [2], целюлоза [3, 4]. Кількість введення крохмалю в композиції поліолефіну становить від 30 до 50 %, що потребує додаткового введення інших добавок для забезпечення високого рівня гомогенності та відповідних реологічних характеристик [5, 6]. Такими добавками виступають кополімер етилену з вінілацетатом (СЕВА) і гліцерин [5], а також стеарат кобальту та лимонна кислота [6], мінерал – монтморилоніт [7]. З метою прискорення деградабельності композиційних матеріалів у його склад вводять фотодеграданти (сполуки металів змінної валентності) та прооксиданти (різні рослинні олії) [8, 9].

Проводиться багато досліджень з модифікації поліолефінів крохмалем як природновідновлюваним компонентом, який об'єднують з пластифікатором – вода, гліцерин, поліол, глюкоза з метою утворення термопластичного крохмалю. Дослідженнями виявлена слабкість адгезії між термопластичним крохмалем і полімерною матрицею, що погіршує механічні властивості композитів [10].

Пріоритетним завданням є вирішення проблеми співвідношення компонентів, які забезпечать деградабельність композицій і високі фізико-механічні вихідні властивості, доступність дешевих джерел сировини, мінімізація кількості.

Метою цієї роботи є визначення ефективності впливу бінарних функціональних добавок, що складаються з крохмалю, модифікованого пластифікуючими добавками на основі ріпакової й соєвої олій, олеїнової кислоти, гліцерину та їх модифікаціями, на прискорення деструкції поліетилену.

## Експериментальна частина.

Досліджуваний поліетилен ПВД з ПТР 1,67 г/10 хв. Приготування пластифікованого крохмалю виконували суміщенням з пластифікуючою добавкою за співвідношення 9:1.

Крім того, проводили модифікацію ріпакової олії (МРо), соєвої олії (МСо) та олеїнової кислоти (МОк) шляхом обробки 20 %-вим розчином NaOH за співвідношення 4:1 за температури 50±2 °С протягом 30 хв.

Плівкові зразки композицій, що містили поліетилен (ПЕ) з функціональною добавкою на основі модифікованого крохмалю, отримували шляхом пресування і випробовували на міцність за ГОСТ 14236 після впливу УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту.

Таблиця 1. Склад композицій поліетилену з бінарними функціональними добавками на основі крохмалю та його модифікацій і їх вплив на фізико-механічні характеристики після дії УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту

Ч.ч.	Зразок	Склад композиції, %		Вихідні характеристики		Втрата міцності		Втрата подовження, %	
		ПЕ	функц. добавка	міцність $\sigma$ , МПа	подовження $\epsilon$ , %	після УФ-опромінення	після ґрунту	після УФ-опромінення	після ґрунту
1	ПЕ	100	-	7,4	208,8	+12,97	+3,91	85,97	+231,2
2	ПЕ КрГ	95	5	7,6	108,8	19,74	6,18	42,99	+1,5
3	ПЕ КрОк	95	5	7,8	211,3	43,21	10,0	95,2	+33,59
4	ПЕ КрРо	95	5	8,25	465,0	63,15	11,75	96,72	18,79
5	ПЕ КрСо	95	5	8,0	219,9	14,0	12,8	92,47	+117,2
6	ПЕ КрМРо	95	5	7,8	147,7	25,8	14,2	87,3	53,4
7	ПЕ КрМСо	95	5	8,15	194,6	16,2	13,61	92,4	18,34
8	ПЕ КрМОк	95	5	7,45	285,4	22,14	4,03	94,84	12,52

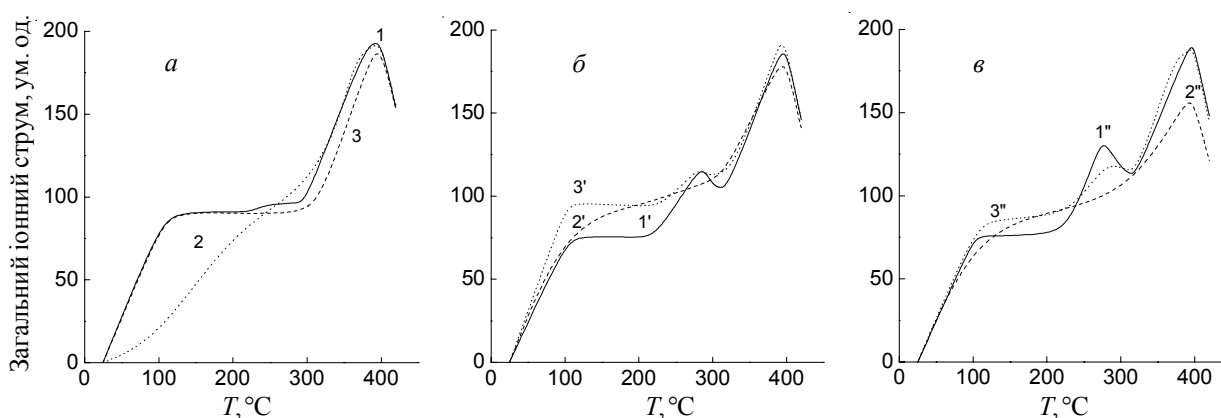


Рисунок. Залежність загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції від температури зразків ПЕ (а); ПЕ + КрОк (б); ПЕ + КрРо (в): вихідного (1, 1', 1'') і з функціональними добавками після впливу УФ-опромінення (2, 2', 2'') та біологічних факторів ґрунту (3, 3', 3'')

УФ-опромінення проводили в стандартній кліматермокамері за температури  $38 \pm 2$  °С і вологості  $96 \pm 2$  % протягом 120 діб.

Вплив біологічних факторів ґрунту досліджували

витримуванням зразків у ґрунті за рН7 і температури  $38 \pm 2$  °С протягом 120 діб.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

У табл. 1 наведені рецептури зразків композицій ПЕ

Таблиця 2. Склад характеристичного мас-спектра летких продуктів деструкції та їх інтенсивність в області максимуму 390 °С ПЕ вихідного та після впливу УФ-опромінення і ґрунту

$m/z$	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$ умовн. од.		
		ПЕ вихідний	після УФ-опромінення	після впливу ґрунту
57	$C_4H_9$	1,16	0,84	1,05
55	$C_4H_7$	1,00	0,79	0,51
43	$C_3H_7$	0,96	1,29	0,97
41	$C_3H_5$	0,95	1,09	0,73
56	$C_4H_8$	0,74	0,64	0,60
71	$C_5H_{11}$	0,73	0,64	0,56
70	$C_5H_{10}$	0,59	0,52	0,45
83	$C_6H_{11}$	0,53	0,59	0,39
85	$C_6H_{13}$	0,49	0,44	0,41
97	$C_7H_{13}; C_5H_5O_2$	0,49	0,41	0,41
29	$C_2H_5$	0,35	0,34	0,28
Загальна кількість фрагментів, $n$		45	44	42
$\max m/z$		140	139	154

з бінарними функціональними добавками на основі крохмалю, пластифікованого гліцерином (КрГ), олеїною кислотою (КрОк), ріпаковою олією (КрРо), соєвою олією (КрСо), модифікованою ріпаковою (КрМРо), модифікованою соєвою олією (КрМСо) та модифікованою олеїною кислотою (КрМОк), і результати впливу УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту на фізико-механічні характеристики зразків.

З поданих у табл. 1 результатів видно, що наведені функціональні добавки не погіршують вихідні характеристики міцності, а деструктивні фактори по-різному

впливають на властивості зазначених композицій.

Міцність вихідного ПЕ після дії деструктивних факторів зростає, а подовження знижується після УФ-опромінення й істотно зростає після впливу ґрунту.

Найбільш ефективною функціональною добавкою, що впливає на деградабельність ПЕ за концентрації 5 % мас., є крохмаль, модифікований ріпаковою олією, що спричиняє сумарну втрату міцності на 74,9 % після дії УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту, а сумарну втрату подовження на 96,7 %.

Для аналізу структурних змін у композиціях ПЕ з функціональними добавками модифікованого крохмалю

Таблиця 3. Склад характеристичного мас-спектра летких продуктів деструкції та їх інтенсивність в області максимуму піролізу композиції ПЕ з функціональною добавкою на основі модифікованого крохмалю (КрОк) вихідного та після впливу УФ-опромінення і ґрунту

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> · 10 <sup>4</sup> умовн. од.		
		ПЕ + КрОк вихідний	після УФ-опромінення	після впливу ґрунту
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	1,79	0,74	1,31
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ; CH <sub>2</sub> CHO	1,38	0,70	1,22
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	1,16	0,64	0,97
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ; C <sub>2</sub> HO	1,11	0,61	0,67
71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1,04	0,40	0,58
70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,95	0,33	0,51
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	0,83	0,45	0,62
83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0,81	0,29	0,64
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,76	0,42	0,86
97	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	0,73	0,37	0,43
85	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ; C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O	0,69	0,28	0,42
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,52	0,20	0,31
Загальна кількість фрагментів, <i>n</i>		47	39	44
max <i>m/z</i>		154	141	141

Таблиця 4. Зміни питомої інтенсивності іонних фрагментів характеристичного мас-спектру зразка композиції ПЕ з функціональною добавкою на основі модифікованого крохмалю (КрРо) вихідного та після впливу УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> · 10 <sup>4</sup> ум. од./ Δ <i>I</i> , %		
		ПЕ + КрРо вихідний 390 °С	після УФ-опромінення 387 °С	після впливу ґрунту 386 °С
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	1,108	0,18/ мінус 83,7	0,91/мінус 17,8
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ; CH <sub>2</sub> CHO	1,02	0,24/ мінус 76,5	0,78/мінус 23,5
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ; C <sub>2</sub> HO	0,99	0,17/ мінус 82,8	0,61/мінус 38,4
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	0,80	0,15/ мінус 81,2	0,66/мінус 17,5
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,75	0,14/ мінус 81,3	0,50/мінус 33,3
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	0,75	0,12/мінус 84	0,42/мінус 44
71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0,65	0,09/мінус 86	0,45/мінус 30,7
70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,56	0,09/мінус 84,7	0,50/мінус 10,7
97	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	0,49	0,097/мінус 80,2	0,29/ мінус 40,8
83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0,47	0,088/мінус 81,3	0,32/мінус 31,9
85	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0,43	0,07/мінус 83,7	0,25/мінус 41,8
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0,32	0,06/мінус 81,2	0,27/мінус 15,6
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; CHO	0,31	0,05/мінус 83,8	0,35/ + 12,9
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	0,21	-	0,18/мінус 14,3
Загальна кількість фрагментів		43	23	39
max <i>m/z</i>		140	111	140

після впливу деструктивних факторів були проведені мас-спектрометричні дослідження з визначенням летких продуктів деструкції, їх інтенсивності та кількості за методикою [11].

На рисунку наведена температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків ПЕ вихідного та з функціональними добавками на основі крохмалю КрОк і КрРо після впливу УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту.

У табл. 2–4 наведений склад характеристичного мас-спектра летких продуктів деструкції та зміни питомої інтенсивності іонних фрагментів у композиціях ПЕ з функціональними добавками після впливу деструктивних факторів.

З наведених на рисунку і в табл. 2–4 залежностей інтенсивності виділення летких продуктів деструкції ПЕ та композицій на його основі з функціональними добавками КрОк і КрРо видно, що наявність функціональних добавок спричиняє зміни залежностей загального іонного струму від температури. Наведені іонні фрагменти складають основу характеристичного мас-спектра

цих композицій, інтенсивність яких, їх загальна кількість і  $m/z$  зменшуються після впливу УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту, очевидно за рахунок того, що їх виділення частково відбувається ще під дією цих деструктивних факторів.

Аналізуючи наведені в табл. 2–4 результати мас-спектрометричних досліджень можна констатувати, що введення модифікованого олеїною і ріпаковою оліями крохмалю в композиції ПЕ за концентрації 5 % мас. ініціює деструктивні процеси під дією УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту, знижуючи міцнісні характеристики, інтенсивність виділення іонних фрагментів, їх кількість і максимальне значення  $m/z$ .

#### Висновки.

Досліджено ініціювання деструктивних процесів у композиціях на основі поліетилену з введенням бінарних функціональних добавок природновідновлюваного походження на основі крохмалю різних модифікацій.

Встановлено, що найбільш ефективною бінарною добавкою до ПЕ за концентрації 5 % мас. за результатами фізико-механічних характеристик і структурних досліджень є крохмаль, модифікований ріпаковою олією.

## Література

1. Ermolovich O.A., Makarevich A.V. Structure and property of biodecomposition filmy material on base compatibility composition polyethylene – starch. Polym. J., 2005, no. 3: 174–180.
2. Uharceva I.Yu. Selfdegradation polymeric of material. Plastics J., 2009, no. 6: 45–48.
3. Ozaki S.K., Monteiro V.B.B., Yano H., [et all]. Biodegradable composites from waste wood and poly (vinyl alcohol). Polymer Degradation and Stability, 2005, no. 87: 293–299.
4. Habibi Y., El-Zawawy W.K., Ibrahim M.M., [et all]. Processing and characterization of rainforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. Composites Science and Technology, 2008, no. 68: 1877–1885.
5. Rybkina S.P., Budash Y.O., Mykolaenko G.L., Paharenko V.O. Polyolefine of composition fill with starch. Structure – morphological of property. Chemical industry Ukraine, 2010, no. 2: 33–38.
6. Bulah V.J., Costinova T.A., Paharenko V.V., Paharenko V.O. Polyethylene of composition with starch and other fillers. Double effect attached to decomposition. Chemical industry Ukraine, 2012, no. 5: 34–40.
7. Mohan R.M., Margaret D., Satinath B., Rajarathinam P. Biodegradable of oksobiodecompose polyethylene filling the montmorilonit. J. Appl. Polym. Sci, 2009, **113**, no. 5: 2826–2832.
8. Suvorova A.I., Tiukova I.S., Trufanova E.M. Biodegradable polymer of material on base starch. Uspehi chemistry, 2000, no. 5: 494–503.
9. Vlasov S.V., Olhov A.A., Biodegradable polymer of material. Part 2. Polymer of material: make, equipment, technology, 2007, no. 8: 35–36.
10. Cnitter M., Dobzhynska-Myzera M. Mechanical property of isotactical polypropylene modification termoplast of starch. J. Mechanics composition material, 2015, **51**, no. 2: 349–360.
11. Dmitrieva T.V., Bortnytskyi V.I., Riabov S.V., Kobylinskyi S.M., Krymovska S.K. The influence of renewable functional additives based on vegetable oil on the destruction of polyethylene. Polimernyi Zhurnal [Polymer J.], 2017, no. 3: 183–187.

Надійшла до редакції 9 липня 2018 р.

## Влияние бинарных функциональных добавок природновозобновляемого происхождения на деградабельность полиэтилена

*Т.В. Дмитриева, С.В. Рябов, С.К. Крымовская, В.И. Бортницкий*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина; s\_riabov@ihvs.nas.gov.ua

*Исследована ефективність впливу функціональних добавок природновозобновляемого происхождения на основе крахмала, модифицированного различными пластифицирующими добавками, в том числе, с использованием растительных масел, на ускорение деструкции полиэтилена (ПЭ) под действием УФ-облучения и биологических факторов грунта. Определено, что исходные прочностные характеристики композиций с этими функциональными добавками в концентрации 5 % мас. не снижаются. Суммарное снижение прочностных характеристик композиций ПЭ + модифицированный крахмал после влияния УФ-облучения и биологических факторов грунта составляет 74,9 %, а эластичности – 96,7 %. Проведено исследование процесса термодеструкции образцов композиций ПЭ + модифицированный крахмал методом пиролитической масс-спектрометрии. Показано, что при введении функциональной добавки на основе крахмала, модифицированного рапсовым маслом, под действием деструктивных факторов происходят структурные превращения, что фиксируется по спектру ионных фрагментов, их количеству и интенсивности.*

**Ключевые слова:** полиэтилен, деградация, модифицированные функциональные добавки, крахмал, масс-спектрометрия.

## The influence of bicomponent functional additives of renewable origin on the destruction of polyethylene

*T.V.Dmitrieva, S.V.Riabov, S.K. Krymowska, V.I.Bortnytskyi*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine; s\_riabov@ihvs.nas.gov.ua

*The effect of the influence of functional additives renewable origin on base starch modification different plastificate addition with use plant oil on speed destruction of polyethylene [PE] after UV-irradiation and biological factor of soil has been studied. The starting – point strength of characteristic composition with this functional additives in concentration 5 % mass not reduce has been fix. Joint lowering of strengthing characteristic composition PE with this functional additives after influence of UV-irradiation and biological factor of soil to be equal 74,9 %, and elasticity – 96,7 %. The thermal destruction of polyethylene compositions with functional additives by pyrolytic mass spectrometry was studied. An analysis of the results shows that structural transformations take place due to the added renewable additives, which are fixed by mass spectrometry. It is revealed the number and intensity of ion fragments are higher for the composites containing additives than for the initial PE.*

**Key words:** polyethylene, degradation, renewable functional additives, starch, mass spectrometry.